

Pd 触媒的ヘテロ芳香族 C-H/*peri*-C-H 酸化的カップリング反応を用いたシクロペンタジエン骨格含有ヘテロアレーンの合成

(東北大院理) ○川田 雅樹・寺田 眞浩・金 鉄男

Pd-Catalyzed heteroaromatic C-H/*peri*-C-H oxidative coupling for synthesis of cyclopenta-fused polycyclic heteroarenes (*Graduate School of Science, Tohoku University,*) ○Masaki Kawata, Masahiro Terada, Tienan Jin

Cyclopenta (CP)-fused polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polycyclic heteroarenes (PHAs) are important π -segments for electron accepting materials owing to the high electron affinity of the CP-rings. In particular, the acenaphthylene-fused CP-PHAs having an electron-rich heteroarenes and electron-accepting CP-rings are considered to show increased HOMOs and decreased LUMOs, resulting in narrow HOMO-LUMO energy gaps. However, due to the difficulty to construct the highly strained CP-ring and the requirement of the prefunctionalization of the *peri*-position of the naphthalene moiety, the approach for the direct construction of the CP-ring through C-H/*peri*-C-H coupling is highly desirable. Herein we present a new and efficient Pd-catalyzed synthetic method to construct various CP-PHAs via an intramolecular heteroaromatic C-H/*peri*-C-H oxidative coupling. The combination of Pd(OPiv)₂ catalyst with appropriate silver oxidants enabled the direct intramolecular C-H/*peri*-C-H oxidative coupling of 2- or 3-naphthyl-substituted heteroarenes efficiently, affording the desired CP-PHAs in good to high yields.

Keywords : Pd-Catalyzed Coupling; *peri*-C-H Activation; Cyclopenta-fused; Polycyclic Heteroarene

シクロペンタジエン骨格 (CP) を有する π 共役多環式構造は、CP の特異な電子親和性により、低い LUMO エネルギー準位を示すことから電子アクセプター材料の重要な π 骨格として知られている。一方、電子求引性の CP 骨格を有するアセナフチレンと電子供与性のヘテロ芳香環から縮環した π 構造は、そのドナー-アクセプター型電子構造により HOMO の上昇と LUMO の低下が予想され、狭いバンドギャップによる長波長光吸収が期待される。しかし、CP 骨格の高い環ひずみとナフチレンの *peri* 部位の官能基の必要性から、直接的 C-H/*peri*-C-H カップリング反応による CP 骨格構築法の開発が望ましい。

最近我々は、Pd(OPiv)₂ 触媒と適切な銀塩酸化剤を用いると、インドールやベンゾチオフェンなどのヘテロ芳香環の 2 位または 3 位にナフタレン置換基を有する基質の分子内 C-H/*peri*-C-H 酸化的カップリング反応により、CP 骨格を有する様々な多環式ヘテロアレーン構造が効率的に構築できることを見出した。

